



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|---|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 20/02, 20/04, 20/28, C11D 3/02, 17/00 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/59628 (43) Date de publication internationale: 12 octobre 2000 (12.10.00) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00834 (22) Date de dépôt international: 3 avril 2000 (03.04.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/04184 2 avril 1999 (02.04.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HECAEN, Jean-Pierre [FR/FR]; Appartement 94, 38, avenue Louis Bordes, F-93240 Stains (FR). TAISNE, Laurent [FR/FR]; 84, rue Le Pic, F-75018 Paris (FR). (74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). | (81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, <u>US</u> , UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises. | |
| (54) Title: MINERAL-SALT BASED SUBSTANTIALLY OR TOTALLY HYDROSOLUBLE COMPOSITION, FORMULATION CONTAINING SAID COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF | | |
| (54) Titre: COMPOSITION A BASE D'UN SEL MINERAL SUBSTANTIELLEMENT OU TOTALEMENT HYDROSOLUBLE, FORMULATION LA COMPRENANT, ET LEURS PREPARATIONS | | |
| (57) Abstract <p>The invention relates to a substantially or partially hydrosoluble composition in the form of solid particles exhibiting an absorption capacity of up to 50 % and which can be obtained from at least one crystallizing mineral salt with at least one molecule and at least one organic polymer binder; whereby the content thereof is less than 30 % of the weight of the composition, and drying is carried out whereby at least part of the water of crystallization is eliminated. The invention also relates to a method for the production of said composition, consisting of the following: as a result of a drying step, it is possible to fully or partially eliminate at least the water of crystallization present in the mixture comprising the above-mentioned mineral salt, the binder and the water which also exists partially in the form of the water of crystallization. The invention further relates to a formulation comprising an active substance that is absorbed on the above-mentioned composition and a method for producing said formulation by atomization or impregnation of the active substance.</p> | | |
| (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet une composition sous forme de particules solides, substantiellement ou totalement hydrosoluble, présentant une capacité d'absorption pouvant être aussi élevée que 50 % et susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un sel minéral cristallisant avec au moins une molécule, d'au moins un liant polymérique organique dont la teneur est inférieure à 30 % en poids de la composition, en mettant notamment en oeuvre un séchage éliminant au moins en partie l'eau de cristallisation. Elle a de même pour objet un procédé de préparation de cette composition consistant, grâce à une étape de séchage, à éliminer en tout ou partie, au moins l'eau de cristallisation présente dans un mélange comprenant le sel minéral précité, le liant et de l'eau qui se trouve au moins en partie sous la forme d'eau de cristallisation. La présente invention concerne, en outre, une formulation comprenant une matière active absorbée sur la composition précitée, et le procédé de préparation de ladite formulation par pulvérisation ou imprégnation de la matière active.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité et Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brsil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Caméroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

COMPOSITION A BASE D'UN SEL MINERAL SUBSTANTIELLEMENT OU TOTALEMENT HYDROSOLUBLE, FORMULATION LA COMPRENANT, ET LEURS PREPARATIONS

5

La présente invention a pour objet une composition sous forme de particules solides, substantiellement ou totalement hydrosoluble, comprenant un sel minéral cristallisant avec au moins une molécule d'eau, un liant. La composition est susceptible d'être obtenue par une opération de séchage éliminant au moins en partie l'eau de cristallisation dudit sel.

10

Elle a de même pour objet une formulation comprenant au moins une matière active absorbée sur la composition précitée, et le procédé de préparation de ladite formulation.

15

Dans de nombreux domaines techniques, on a cherché à préparer des poudres coulables à base de matières actives liquides ou solubilisées. Parmi les possibilités figurent celle consistant à former un grain dans lequel la matière active est absorbée.

L'un des problèmes à résoudre a trait à la capacité d'absorption du grain. En effet, cette dernière doit être la plus élevée possible de manière à obtenir, après absorption, une concentration la plus élevée possible en matière active.

20

Une autre difficulté, qui se trouve être la conséquence d'une capacité d'absorption élevée, est la résistance à l'attrition du grain. En effet, plus la capacité d'absorption est grande, plus la porosité est élevée, moins la résistance à l'attrition est importante, ce qui laisse présager des difficultés au stockage par exemple, du grain seul, mais éventuellement aussi, de la formulation complète.

25

Dans le domaine de la détergence, on connaît des procédés de préparation comprenant deux étapes, la première consistant à préparer le grain seul, et la seconde à pulvériser sur ce dernier, la matière active, qui se trouve être bien souvent, un tensioactif non ionique.

30

Le grain est obtenu par atomisation d'un mélange comprenant notamment un sel du type silicate, phosphate, et comprenant le cas échéant, d'autres additifs comme des agents anti-redéposition. La matière active, éventuellement elle aussi additivée, est ensuite pulvérisée sur les grains obtenus.

Si des avantages existent avec un tel procédé, il n'en reste pas moins que la capacité d'absorption du granulé reste un peu faible.

35

Certes il existe, dans l'art antérieur, des procédés de préparation de composés très absorbants, comme par exemple le carbonate de sodium. Les procédés consistent, à partir de carbonate de sodium décahydrate, à mettre en œuvre un traitement thermique très contrôlé, dont le but est d'éliminer les 10 moles d'eau présentes, créant

de ce fait une porosité importante dans les particules. Cependant, ces dernières ont une taille qui ne dépasse pas 10 μm en moyenne. Par conséquent, si leur capacité d'absorption est très importante, de telles particules ne sont pas toujours souhaitées, car elle nécessitent des précautions d'utilisation du fait de leur caractère pulvérulent.

5 La présente invention a donc pour objet de proposer une composition, qui puisse servir de matrice à une matière active destinée y être absorbée, composition qui soit totalement ou substantiellement hydrosoluble, très absorbante et non pulvérulente.

Il est à noter que par substantiellement, on entend au sens de la présente invention, que plus de 50 % de ladite composition soit solubilisée dans l'eau, plus
10 particulièrement, au moins 80 %, de préférence au moins 90 %.

Ainsi, un premier objet de l'invention est constitué par une composition, sous forme de particules solides, substantiellement ou totalement hydrosoluble, dont la capacité d'absorption d'au moins une matière active peut atteindre 50 % en poids, correspondant au rapport en poids de la matière active à la somme de la composition et
15 de la matière active ; ladite composition étant susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un sel minéral cristallisant avec au moins une molécule d'eau, d'au moins un liant organique polymérique dont la teneur est inférieure à 30 % en poids de la composition, éventuellement d'au moins un tensioactif, éventuellement d'au moins une charge, ladite composition étant susceptible d'être obtenue par séchage éliminant au moins une partie
20 de l'eau de cristallisation.

Un second objet de l'invention est relatif à un procédé de préparation de ladite composition dans lequel on élimine partiellement ou totalement, au moins l'eau de cristallisation, présente dans un mélange comprenant au moins un sel minéral précité, au moins un liant organique polymérique, éventuellement au moins un tensioactif,
25 éventuellement au moins une charge, et de l'eau qui se trouve au moins sous la forme d'eau de cristallisation.

Un autre objet de l'invention est relatif à une formulation comprenant au moins une matière active absorbée sur la composition selon l'invention.

Enfin, un dernier objet de l'invention concerne la préparation de ladite
30 formulation ; procédé dans lequel on effectue une pulvérisation ou une imprégnation de la matière active, sous la forme d'un liquide, sur la composition selon l'invention.

Ainsi que cela a été mentionné auparavant, la composition selon l'invention présente l'avantage d'avoir une capacité à l'absorption très élevée. En effet, il est possible d'absorber sur la composition une quantité de matière active qui représente le
35 poids de la composition. En termes différents, la composition selon l'invention présente une absorption qui peut être aussi élevée que 50 % (rapport en poids de la matière active à la somme de la composition et de la matière active).

La capacité d'absorption est mesurée par rapport au Rhodasurf ID 79, qui est un tensioactif non ionique (alcool isodécylique comprenant 7 motifs oxyde d'éthylène - commercialisé par Rhodia Chimie). Le test consiste à mettre la composition en contact avec le tensioactif, à température ambiante, progressivement et sous agitation, jusqu'à
5 ce que le mélange prenne un aspect collant (le mélange solide ne s'écoule plus de manière fluide - non free-flowing). On évalue alors la quantité de tensioactif ajouté.

Du fait de son pH, la composition selon l'invention présente l'avantage d'être compatible avec de nombreux domaines d'utilisation aussi variés que la détergence, le domaine alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie agrochimique.

10 Par ailleurs, la composition selon l'invention est constituée de particules poreuses non pulvérulentes, dont la taille est suffisante pour ne pas poser de problèmes de manipulation.

De plus, la résistance à l'attrition des particules de la composition est améliorée, ce qui présente des avantages évidents pour le stockage et la manipulation de la
15 composition.

La composition selon l'invention peut être employée pour obtenir des formulations solides alors que la matière active est liquide, fondue ou solubilisée.

La composition selon l'invention présente l'avantage de pouvoir mélanger dans un même conditionnement des substances qui auraient été incompatibles en mélange
20 liquide (si les substances sont chimiquement réactives entre elles, par exemple).

En outre, la composition selon l'invention peut être adaptée en fonction des matières actives pour lesquelles elle servira de support. Ainsi, la composition selon l'invention peut être avantageusement employée pour des matières actives sensibles au pH.

25 Notons comme caractéristique avantageuse supplémentaire de la composition selon l'invention, qu'elle contribue à faciliter l'emploi de la formulation ultérieure qui la contient. En effet, la composition selon l'invention confère à ladite formulation, des propriétés de dissolution plus ou moins rapide et surtout, ajustable.

La dureté du granulé (résistance à l'attrition), sa capacité d'absorption, son pH, peuvent aussi, et cela représente des caractéristiques intéressantes de la composition
30 de l'invention, être ajustés en fonction des utilisations ultérieures des formulations qui la comprennent.

Enfin, le procédé de préparation de la composition selon l'invention est simple et permet d'obtenir des formes diverses de particules.

35 Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend un sel minéral cristallisant avec au moins une molécule d'eau.

Plus particulièrement le sel minéral est choisi parmi les phosphates de métal alcalin, le carbonate de métal alcalin, le sulfate de métal alcalin ou d'aluminium, le borate de métal alcalin, les sels d'aluminium, le chlorure de magnésium, ou leurs mélanges.

5 En ce qui concerne tout particulièrement les phosphates de métal alcalin, conviennent à la mise en œuvre de l'invention les pyrophosphate, tripolyphosphate, phosphate mono-, di- ou tri-sodique, hexamétaphosphate, ou leurs mélanges.

De préférence, la composition selon l'invention comprend à titre de sel minéral au moins un sel choisi parmi les phosphates, et notamment ceux mentionnés, ainsi que les
10 carbonates de métal alcalin, et plus particulièrement de sodium.

- De préférence, les sels minéraux mis en œuvre pour la préparation de la composition selon l'invention ne comprennent pas de tripolyphosphate seul. Selon un mode avantageux, les sels mis en œuvre ne comprennent de tripolyphosphate ni seul ni combiné à un ou plusieurs autres sels.

15 La quantité en sel minéral représente 50 à moins de 100 % en poids de la composition. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité en sel minéral est comprise entre 70 et moins de 100 % en poids par rapport à la même référence. De préférence, la quantité en sel minéral est comprise entre 85 et moins de 100 % en poids par rapport à la même référence.

20 La composition selon l'invention comprend en outre, au moins un liant organique polymérique.

Parmi les composés susceptibles d'être utilisés, seuls ou en combinaison, en tant que liant, on peut citer les monosaccharides, les oligosaccharides, les polymères naturels du type des polysaccharides d'origine animale, végétale, bactérienne, les
25 polymères synthétiques du type des polyalkylèneglycols, de l'alcool polyvinylique, des polymères d'acide (méth)acrylique ou copolymère d'acide (méth)acrylique et d'isobutylène ou de diisobutylène, des acides polyacryliques et leurs sels, des copolymères d'anhydride (ou acide) maléique et d'isobutylène ou de diisobutylène, et leurs sels, ainsi que leurs mélanges.

30 Le lactose, le saccharose, seuls ou en mélange, représentent des exemples possibles de liants choisis parmi les monosaccharides et oligosaccharides.

En ce qui concerne les polymères naturels du type des polysaccharides d'origine animale, végétale, bactérienne, on peut citer à titre d'exemple non limitatif, la gomme xanthane, le guar et dérivés (tels que l'hydroxypropyl guar par exemple), les
35 polydextroses, ou leurs combinaisons.

Parmi les polymères synthétiques, conviennent notamment, seuls ou en mélange, les polyéthylèneglycols, polypropylèneglycols, polybutylèneglycols, les copolymères de polyéthylène- et polypropylène- glycols, l'alcool polyvinylique, les polymères d'acide

(méth)acrylique ou copolymères d'acide (méth)acrylique et d'isobutylène ou de diisobutylène, ainsi que leurs sels.

Conviennent aussi particulièrement, et cela représente un mode de réalisation préféré de l'invention, les polymères d'acide acrylique tels que le Geropon® HB, ainsi
5 que les copolymères d'anhydride (ou d'acide) maléique et de diisobutylène.

Ces copolymères peuvent se trouver sous la forme acide ou bien sous une forme de sel de métal alcalin ou d'ammonium de type $N(R)_4^+$, avec R, identiques ou différents, représentant des atomes d'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés en C_1-C_4 . De préférence, le copolymère se trouve sous forme de sel de sodium.

10 Ces copolymères sont des composés bien connus et sont notamment commercialisés sous la dénomination GEROPON® T 36(Rhodia).

La quantité d'agent liant est plus particulièrement comprise entre 0 exclu et 30 % en poids de la composition selon l'invention. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité en liant est comprise entre 0 exclu et 15 % en poids par rapport à
15 la même référence. Cependant, selon une variante très préférentielle de l'invention, la teneur en liant est comprise entre 0,5 et 15 % en poids par rapport à la composition.

Il est à noter que si la composition selon l'invention ne comprend que le sel minéral et le liant polymérique, les teneurs respectives en ces composés sont telles que l'ensemble représente 100% en poids.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le rapport pondéral entre le sel minéral et le liant est compris entre 99,5/0,5 et 60/40. Plus particulièrement ledit rapport pondéral est compris entre 99,5/0,5 et 70/30, de préférence entre 99,5/0,5 et 85/15.

La composition selon l'invention peut de même comprendre, le cas échéant, au moins un tensioactif.

25 Sans vouloir être limité par une quelconque théorie, le tensioactif, lorsqu'il est présent, a deux rôles, celui d'optimiser le mouillage du sel minéral et du liant, et celui d'optimiser la dispersion de la matière active lors de son utilisation.

Tous les tensioactifs peuvent convenir à l'invention, dans la mesure où ils sont compatibles avec la matière active. Ainsi, on peut mettre en oeuvre des tensioactifs
30 anioniques, non ioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères.

Parmi les tensioactifs anioniques, on peut citer à titre d'exemple :

- Les polymères dérivés de la lignine comme les lignosulfonates de sodium ou de calcium ;
- les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-,
35 tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine

- (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ; les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₀ ; les alkylarylsulfonates comme l'isopropylnaphtalène sulfonate de sodium, commercialisé sous le nom Supragil WP® ; les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀ ; les méthylnaphtalène sulfonate de sodium condensés comme le Supragil MNS90®, les sulfonates de paraffine.
- 5
- les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁₀-C₂₄, de préférence en C₁₂-C₂₀ et tout particulièrement en
- 10
- C₁₂-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;
- 15
- les sulfates d'alkylglycosides ;
 - les alkylaryl sulfates, comme les mono-, di- ou tri-tristyryl phénols polyoxyalkylénés (OE et/ou OP); éventuellement neutralisés en totalité ou partiellement ;
 - les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus,
- 20
- ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179 ;
 - les polyéthoxycarboxylates, le cation étant de même définition que précédemment ,
- 25
- les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, comme le di-éthyl-2-hexyl sulfo succinate de sodium,
 - les N-acyl sarcosinates, les N-acyl N-alkyl taurates ;
 - les alkyliséthionates ;
 - les alkylsuccinamates ;
- 30
- les alkylphosphates.
- Parmi les tensioactifs non-ioniques, on peut mentionner comme exemple :
- 35
- les dérivés polyoxyalkylénés d'alcools aliphatiques ou arylaliphatiques en C₈-C₂₂ contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylénés (oxyéthyléné, oxypropyléné), les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylénés,

Par partiellement hydraté, on entend désigner un sel minéral dont le taux d'hydratation est inférieur à 80 %.

Selon cette première variante, le mélange passe intermédiairement par un état pâteux. En effet, pendant cette opération, on passe par une étape de dissolution du sel (milieu pâteux) puis par une hydratation du sel (réapparition de la poudre). Cette phase
5 intermédiaire peut contribuer de manière avantageuse, à améliorer l'homogénéisation du mélange.

L'opération d'addition de l'eau, en quantité nécessaire et suffisante pour hydrater totalement le sel minéral, a lieu de préférence dans un mélangeur cisailant, comme
10 notamment les turbosphères, broyeur Henry, mélangeur Stephan, mélangeur Lödige.

L'addition d'eau peut être progressive ou non.

Notons qu'il est préférable de prévoir d'utiliser un appareillage capable d'évacuer les calories dégagées par l'hydratation.

L'étape de granulation est réalisée de manière classique (pan-granulation, extrusion). Ainsi, le mélange sous forme de particules est mis en contact avec de l'eau
15 de granulation.

On effectue de préférence l'étape de granulation en présence d'une quantité d'eau permettant d'obtenir un mélange présentant une viscosité appropriée à la mise en forme.

Cette teneur en eau dépend bien évidemment de la nature du ou des sels minéraux choisis et de la nature du matériel employé. Elle peut être déterminée sans
20 difficulté par l'homme de l'art. Cependant, à titre d'exemple, la quantité d'eau de granulation varie entre 10 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition pour une granulation par agglomération.

La granulation a lieu dans tout type d'appareillage approprié.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention, en ajoutant une quantité d'eau plus importante, puis en mettant en forme le produit par
25 extrusion, avant de le sécher.

Selon une deuxième variante de préparation du mélange destiné à être séché
30 consiste à granuler au moins un sel minéral sous forme substantiellement hydratée, en présence d'au moins un liant, éventuellement d'au moins un tensioactif, éventuellement d'au moins une charge, et d'eau de granulation.

Substantiellement hydraté signifie que le degré d'hydratation du sel minéral est supérieur ou égal à 80 %.

La granulation a lieu de manière classique (pan-granulation, extrusion).

Elle peut notamment avoir lieu dans un broyeur/mélangeur ou dans tout type d'appareil permettant d'obtenir un mélange homogène, et plus particulièrement un
35 mélange de poudre homogène.

La teneur en eau de granulation mise en œuvre (excepté l'eau de cristallisation, le cas échéant) est de préférence telle que l'on obtienne un mélange présentant une viscosité appropriée à la mise en forme. Cette teneur en eau dépend bien évidemment de la nature du ou des sels minéraux choisis, du matériel utilisé et peut être aisément déterminée par l'homme de l'art. A titre illustratif, la quantité d'eau de granulation (or eau de cristallisation) varie entre 10 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition pour une granulation par agglomération.

Un mode de réalisation avantageux de cette variante consiste à apporter le liant avec l'eau de granulation.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention, en ajoutant une quantité d'eau plus importante, puis en mettant en forme le produit par extrusion, avant de le sécher.

La troisième variante de préparation du mélange destiné à être séché consiste à effectuer les étapes suivantes :

- on mélange au moins un sel minéral, en présence d'au moins un liant, éventuellement d'au moins un tensioactif, éventuellement d'au moins une charge, avec la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une solution et/ou une dispersion,
- on sèche la solution et/ou la dispersion,
- on effectue une granulation du mélange séché résultant.

Le sel mis en œuvre peut être sous forme anhydre ou hydratée, partiellement ou totalement.

Selon cette variante, on passe donc par un état solubilisé et/ou dispersé du ou des éléments constitutifs de la composition. Il est fait remarquer que la composition selon invention étant substantiellement hydrosoluble, on obtient donc substantiellement, au sens de la présente invention, une solution.

La teneur en eau ajoutée peut varier dans de larges limites dès l'instant où un mélange sous forme de solution et/ou de dispersion est obtenu. A titre d'exemple, la teneur en eau ajoutée (or eau de cristallisation) est comprise entre 20 et 60 % en poids d'eau par rapport au poids de la composition sous forme sèche.

Une fois la solution/dispersion obtenue, on procède à un séchage de cette dernière. Ce séchage n'a pas pour objectif d'éliminer l'eau de cristallisation, mais l'eau apportée pour l'obtention de la solution/dispersion.

Cette étape de séchage peut avoir lieu en mettant en œuvre les techniques connues.

De manière avantageuse, on effectue le séchage au moyen d'atomiseurs dans lesquels on effectue une pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut

- les alkylpolysaccharides présentant un groupement hydrophobe en C₆-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₁₆ et un groupement polysaccharide, par exemple polyglycoside, comme groupement hydrophile ainsi que de 1 à 3 unités sucre,
- les dérivés alkylés d'aminosucres, comme les alkylglucamides produits par la réaction d'amidification d'un acide gras sur la N-méthylglucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines, les alkylglucamides, les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966),
- les amides d'acides gras en C₈-C₂₀, les acides gras éthoxylés, les amides gras éthoxylés, les amines éthoxylées.

Comme tensioactifs cationiques, on peut citer tout particulièrement les halogénures d'alkyldiméthylammonium.

A titre de tensioactifs amphotères et zwitterioniques, conviennent :

- les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines,
- les alkylsultaines, les alkylamidopropyldihydroxysultaines,
- les produits de condensation d'acides gras sur les protéines ou les hydrolysats de protéines,
- les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhodia, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel,
- les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacyétates, alkylamphopropionates, alkylamphodipropionates.

Les tensioactifs précités peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

La quantité de tensioactif est comprise plus particulièrement entre 0 et 15 % en poids par rapport au poids de la composition. Plus particulièrement, elle est comprise entre 0 et 5 % en poids par rapport à la même référence.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une charge.

Parmi les charges utilisables dans la composition selon invention, on peut citer par exemple les terres de diatomées, les argiles comme la bentonite, le kaolin, l'attapulgite, les zéolithes ; le carbonate de calcium, le talc, le mica, les silices précipitées, les silicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, la perlite, le charbon, la lignite. Ces composés peuvent être présents seuls ou en mélanges.

La quantité de charge est de préférence telle que la composition reste substantiellement ou totalement hydrosoluble.

Plus particulièrement, la quantité de charge dans la composition représente 0 à 50 % en poids par rapport au poids de la composition. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité de charge représente 0 à 30 % en poids, et de

préférence, 0 à 10 % en poids par rapport à la même référence. Un mode de réalisation plus préféré de l'invention consiste à ne pas utiliser de charge.

La somme de tous les composés précités (sel minéral, liant, tensioactif, charge), représente 100 % en poids de la composition.

5 Le procédé de préparation de la composition selon l'invention va maintenant être décrit plus en détails.

Ainsi que cela a été mentionné plus haut, le procédé de préparation de la composition selon l'invention, consiste à éliminer partiellement ou totalement, au moins l'eau de cristallisation, présente dans un mélange comprenant au moins un sel minéral
10 précité, au moins un liant, éventuellement au moins un tensioactif, éventuellement au moins ~~une~~ charge, ~~et~~ de l'eau qui ~~se trouve~~ au moins sous la forme d'eau de cristallisation.

Cette étape de séchage, durant laquelle l'eau, qui se présente au moins sous la forme d'eau de cristallisation, est éliminée, permet d'ajuster la capacité d'absorption du
15 granulé, selon que l'on élimine plus ou moins l'eau de cristallisation du sel minéral.

Il est à noter que l'opération de séchage permet aussi d'éliminer en tout ou en partie, et de préférence en totalité, l'eau susceptible d'être apportée lors de l'obtention du mélange à sécher, en plus de l'eau de cristallisation. L'opération de séchage sera décrite dans la suite.

20 Cette opération de séchage peut être avantageusement mise en œuvre dans une étuve, et de préférence en lit fluidisé.

Le séchage, avantageusement, a lieu sous air, à pression atmosphérique ou sous pression réduite.

La température de séchage dépend de la nature des composés constituant la composition selon l'invention. Elle doit, de plus, être suffisamment élevée pour
25 permettre un départ de l'eau de cristallisation du sel minéral.

Sans intention de s'y limiter, la gamme de température peut, être comprise entre 60 et 150°C, de préférence entre 70 et 120°C.

L'opération de séchage a lieu sur un mélange qui peut être obtenu selon plusieurs
30 variantes avantageuses.

Une première variante consiste à effectuer ledit séchage sur un mélange obtenu de la manière suivante :

- on mélange au moins un sel minéral sous forme anhydre ou partiellement hydraté, en présence d'au moins un liant, éventuellement d'au moins un
35 tensioactif, éventuellement d'au moins une charge, avec la quantité d'eau nécessaire et suffisante pour hydrater totalement ledit sel minéral,
- on effectue une granulation, plus particulièrement à l'aide d'une solution aqueuse, du mélange résultant.

également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en œuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

5 On notera que l'on peut également réaliser l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe
10 de symétrie des trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines particules, du mélange initial, et d'autre part le séchage des fines particules obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible
15 (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ) des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds. En ce qui concerne le réacteur flash précité, on pourra notamment se référer à la figure 1 de la demande de brevet français 2 431 321.

20 La température de ce séchage est telle qu'elle ne dégrade pas les éléments constitutifs de la composition.

On obtient, à l'issue de ce séchage, des particules solides que l'on granule.

L'étape de granulation est réalisée de manière classique (pan-granulation, extrusion), en mettant en contact le mélange, sous forme de particules, avec de l'eau
25 de granulation.

Ce qui a été dit à propos de cette étape pour les variantes précédentes, s'applique à celle-ci. Il suffira donc de s'y reporter.

Il est à noter que l'on peut envisager de mettre en forme le produit en effectuant une granulation par atomisation. Dans ce cas, il est plus approprié de mettre en œuvre
30 cette troisième variante, la granulation étant réalisée simultanément avec l'atomisation. Notons de même, que l'étape de séchage (en d'autres termes, l'élimination des molécules d'eau de cristallisation du sel minéral), peut se faire simultanément dans l'atomiseur.

Si cela est nécessaire, il peut être avantageux de procéder à un tamisage de la
35 composition obtenue après séchage, pour obtenir la granulométrie souhaitée.

Un autre objet de la présente invention est donc constitué par une formulation comprenant au moins une matière active absorbée sur la composition selon l'invention.

Tout ce qui vient d'être décrit à propos de la composition selon l'invention, de même que de sa préparation reste valable et ne sera donc pas repris ici.

Toutes les matières actives conviennent dans la mesure où elles sont sous forme anhydre ou comprennent une quantité d'eau insuffisante pour solubiliser la composition

5 selon invention.

Les matières actives peuvent être sous forme liquide à la température de mise en forme ou d'utilisation, dans la mesure où la température de fusion de la matière active reste inférieure à celle de la composition ; sous forme dispersée/solubilisée dans un dispersant/solvant approprié.

10 Ces matières actives peuvent aussi être formulées. Ainsi, elles peuvent être combinées avec d'autres composés comme des tensioactifs, des charges, des additifs classiques dans le domaine en question (anti-mousse, etc.).

Plus particulièrement, ladite formulation peut comprendre au moins une matière active utilisable dans les domaines de la détergence, la cosmétique, l'alimentaire, le
15 phytosanitaire ou le domaine des matériaux de construction.

Les tensioactifs présentant ces caractéristiques, et choisis, par exemple dans ceux listés auparavant, peuvent être mis en œuvre en tant que matière active, utilisables notamment dans les domaines de la détergence, de la cosmétique, etc.

De préférence, il s'agit de tensioactifs non ioniques.

20 On peut de même citer les substances silicones, sous forme d'huiles, d'émulsions ou de compounds, ainsi que les parfums, les colorants.

Selon une autre possibilité, la formulation peut comprendre au moins une matière active utilisable dans le domaine alimentaire.

25 Parmi les matières actives convenables, on peut citer les arômes, les huiles essentielles, les vitamines (comme par exemples les vitamines A ou E), les colorants, les composés évitant la formation de mousses, comme les huiles polyéthoxylées dérivées de l'huile de palme, de l'huile de soja, de l'huile de ricin, de l'huile de colza, de l'huile de maïs, de l'huile de tournesol.

30 On peut de même citer les agents émulsifiants, stabilisants, épaississants et/ou gélifiants, choisis parmi les esters de sorbitan dérivés d'acides gras alimentaires en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₀, contenant de 0 à 30 motifs oxyéthylène. A titre d'exemple de tels composés, conviennent le monolaurate de sorbitane, le monooléate de sorbitane, le monopalmitate de sorbitane, le monostéarate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane, le monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane (20 OE), le
35 monooléate de polyoxyéthylène sorbitane (20 OE), le monopalmitate de polyoxyéthylène sorbitane (20 OE), le monostéarate de polyoxyéthylène sorbitane (20 OE), le tristéarate de polyoxyéthylène sorbitane (20 OE). Peuvent de même être utilisés les sels de sodium, potassium, calcium, d'acides gras alimentaires seuls ou en

mélanges, obtenus à partir de matières grasses comestibles, ou d'acides gras alimentaires distillés, les mono- et di-glycérides d'acides gras alimentaires, les mono- et di-glycérides d'acides gras alimentaires estérifiés par des acides carboxyliques tels que les acides acétique, lactique, citrique, tartrique, monoacétyltartrique, diacétyltartrique.

- 5 Convienient aussi les sucroesters (esters d'acides gras alimentaires et de saccharose), ainsi que les sucroglycérides qui sont des produits obtenus par transestérification des triglycérides de synthèse ou de préférence naturels par le saccharose. Parmi les sucroglycérides, on peut citer notamment ceux provenant de l'huile de palme, du saindoux, de l'huile de coprah, du suif, de l'huile de colza ou de l'huile de ricin. Un mode opératoire de préparation des sucroglycérides est décrit dans la demande de brevet français FR 2 463 512. Les esters polyglycérides d'acides gras alimentaires ; les esters de polypropylène glycol et d'acides gras alimentaires (monoesters ou en mélange avec des diesters) ; le ricinoléate de polyéthylène glycol ; les esters de polyéthylène glycol et d'acides gras dérivés d'huiles, comme l'huile de soja ; les esters de glycérol et polyéthylène glycol d'acides gras, comme les acides gras du suif ; les éthers de polyglycérol et d'alcools obtenus par réduction des acides oléique et palmitique ; les esters partiels de polyglycérol acides gras de ricin polycondensés. Peuvent être mis en oeuvre de manière avantageuse, les polysorbates.
- 10
- 15

- Selon une autre possibilité, la formulation peut comprendre au moins une matière active utilisable dans le domaine pharmaceutique, les virus, les enzymes.
- 20

La formulation comprenant la matière active peut être obtenue en mettant en effectuant une pulvérisation ou une imprégnation de ladite matière active, éventuellement en présence d'un dispersant/solvant, sur la composition selon l'invention.

- 25 Il est à noter, et cela représente un avantage supplémentaire de la composition selon l'invention, que cette étape d'absorption peut être réalisée directement après la préparation de la composition, ou après stockage de la composition.

L'absorption est donc effectuée, de manière classique, par pulvérisation, aspersion ou imprégnation de la matière active sur la composition selon l'invention.

- 30 La matière active se présente sous la forme d'un liquide, sous forme solubilisée, sous forme fondue.

Si l'opération a eu lieu en présence d'un solvant, on effectue ensuite une étape de séchage du granulé résultant.

- Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant une formulation selon l'invention, c'est-à-dire comprenant la composition et au moins une matière active, en tant qu'additif (adjuvant) à une formulation plus complexe.
- 35

Dans ce cas, il suffit de mélanger, durant la préparation même de la formulation complexe, en mettant en oeuvre des moyens classiques, la formulation selon l'invention

(comprenant la composition et au moins une matière active) avec les autres éléments constitutifs de la formulation plus complexe.

On pourrait de même procéder en préparant séparément la formulation selon l'invention (comprenant la composition et au moins une matière active) avec les autres éléments constitutifs de la formulation complexe pour les mélanger au moment de leur utilisation.

Un exemple concret mais non limitatif de l'invention va maintenant être présenté :

10

EXEMPLE

1) Préparation de la composition

15

Dans un broyeur Stephan, on introduit :
900 g de Na_3PO_4 anhydre (pyrophosphate)
100 g de Geroxon® TA 72
1200 g d'eau (glace).

20

On broie le mélange pendant la durée nécessaire pour obtenir une poudre.

On effectue ensuite une granulation de la poudre en ajoutant 200 g d'eau.

25

Les granulés sont séchés dans un lit fluidisé à 110°C pendant une heure puis en étuve, à la même température, pendant 2 heures.

A l'issue du séchage, les granulés ont perdu 6,3 % de leur poids.

2) Absorption d'une matière active

30

14,4 g de granulés obtenus précédemment (taille inférieure à 400 µm après tamisage) sont mélangés à 9,6 g d'une composition silicone Rhodorsil® 454 (Rhodia), pendant 10 minutes.

35

On obtient une poudre sèche, indiquant une bonne imprégnation des granulés.

La teneur en matière active est de 40 % par rapport au poids total du granulés.

15. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on effectue le séchage d'un mélange obtenu de la manière suivante :

- on mélange au moins un sel minéral sous forme anhydre ou partiellement hydratée, au moins un liant, éventuellement un tensioactif, éventuellement une charge, avec la quantité d'eau nécessaire et suffisante pour hydrater totalement ledit sel minéral,
- on effectue une granulation du mélange résultant.

16. Procédé de préparation selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on effectue le séchage d'un mélange obtenu en granulant au moins un sel minéral sous forme substantiellement hydratée, au moins un liant, éventuellement au moins un tensioactif, éventuellement au moins une charge, et de l'eau de granulation.

17. Procédé de préparation selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

- on mélange au moins un sel minéral, au moins un liant, éventuellement un tensioactif, éventuellement une charge, avec la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une solution et/ou une dispersion,
- on sèche la solution et/ou la dispersion,
- on effectue une granulation du mélange séché résultant.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape de granulation en présence d'eau.

19. Formulation comprenant au moins une matière active absorbée sur la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou obtenue conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18.

20. Formulation selon l'une des revendications 19, caractérisée en ce qu'elle est utilisable en tant qu'adjuvant.

21. Procédé de préparation de la formulation selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que l'on effectue une pulvérisation ou une imprégnation de la matière active, sous la forme d'un liquide, sur la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

21. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on sèche éventuellement le produit résultant.

22. Procédé de préparation de la formulation selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on effectue une pulvérisation ou une imprégnation de la matière active, sous la forme d'un liquide, sur la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
- 5 en ce que l'on sèche éventuellement le produit résultant, et en ce qu'on le mélange aux autres éléments constitutifs de la formulation, durant la préparation de cette dernière ou au moment de son utilisation.

REVENDICATIONS

1. Composition, sous forme de particules solides, substantiellement ou totalement
5 hydrosoluble, dont la capacité d'absorption d'au moins une matière active peut atteindre
50 % en poids, correspondant au rapport en poids de la matière active à la somme de
la composition et de la matière active ; ladite composition étant susceptible d'être
obtenue à partir d'au moins un sel minéral cristallisant avec au moins une molécule
d'eau, d'au moins un liant organique polymérique dont la teneur est inférieure à 30 % en
10 poids de la composition, éventuellement au moins un tensioactif, éventuellement au
moins une charge, ladite composition étant susceptible d'être obtenue par un séchage
éliminant au moins une partie de l'eau de cristallisation.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le sel
15 minéral est choisi parmi les phosphates de métal alcalin, le carbonate de métal alcalin,
le sulfate de métal alcalin ou d'aluminium, le borate de métal alcalin, les sels
d'aluminium, le chlorure de magnésium, ou leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les
20 phosphates de métal alcalin sont choisis parmi les pyrophosphate, tripolyphosphate,
phosphate mono-, di- ou tri-sodique, hexamétaphosphate, ou leurs mélanges.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
en ce que le liant est choisi parmi les monosaccharides, les oligosaccharides, les
25 polymères naturels du type des polysaccharides d'origine animale, végétale,
bactérienne, les polymères synthétiques du type des polyalkylèneglycols, de l'alcool
polyvinylique, des polymères d'acide (méth)acrylique ou copolymère d'acide
(méth)acrylique et de diisobutylène, des acides polyacryliques et leurs sels, des
copolymères d'anhydride (ou acide) maléique et d'isobutylène ou de diisobutylène, et
30 leurs sels ; ainsi que leurs mélanges.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif.
- 35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
en ce qu'elle comprend au moins une charge.

7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la charge est choisie parmi les terres de diatomées, les argiles comme la bentonite, le kaolin, l'attapulgit, les zéolithes, le carbonate de calcium, le talc, le mica, les silices précipitées, les silicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, la perlite, le charbon, la lignite.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel minéral précité représente 50 % à moins de 100 % en poids de la composition, plus particulièrement entre 70 et moins de 100 % en poids par rapport à la même référence, de préférence entre 85 et moins de 100 % en poids par rapport à la même référence.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le liant représente entre 0 exclu et 15 % en poids de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le sel minéral et le liant est compris entre 99,5/0,5 et 60/40, plus particulièrement entre 99,5/0,5 et 70/30 et de préférence entre 99,5/0,5 et 85/15.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le tensioactif représente 0 à 15 % en poids de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la quantité de charge est telle que la composition reste substantiellement ou totalement hydrosoluble.

13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la quantité de charge est comprise entre 0 et 50 % en poids de la composition.

14. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on élimine partiellement ou totalement, au moins l'eau de cristallisation, présente dans un mélange comprenant au moins un sel minéral précité, au moins un liant organique polymérique, éventuellement au moins un tensioactif, éventuellement au moins une charge, et de l'eau qui se trouve au moins sous la forme d'eau de cristallisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/FR 00/00834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/02 B01J20/04 B01J20/28 C11D3/02 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|--------------------------------------|
| X | GB 1 466 868 A (UNILEVER LIMITED) 9 March 1977 (1977-03-09) page 1, line 40 - line 46; claim 1 page 2, line 3 - line 45 --- | 1-5, 8-10, 14-16, 18-22 |
| X | US 5 733 862 A (S.W. CAPECI) 31 March 1998 (1998-03-31) column 3, line 13 column 3, line 22 - line 42 column 12, line 28 - line 35; tables I,II column 5, line 5 - line 9 --- -/-- | 1,2,4-7, 9,10, 12-16, 18-22 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"*" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2000

Date of mailing of the international search report

31/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.

PCT/FR 00/00834

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------------|
| A | FR 2 183 132 A (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) 14 December 1973 (1973-12-14) page 1, line 32 -page 2, line 19 --- | 1,2,8,9, 14-16, 18-22 |
| A | WO 93 04154 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 4 March 1993 (1993-03-04) page 6, line 6 - line 10; claims 1,3,6-8,14 page 12; example 1 --- | 1,2, 4-15,18 |
| A | WO 93 17089 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 2 September 1993 (1993-09-02) page 3, line 32 -page 4, line 4; claims 1,5-7 page 6, line 5 - line 6 --- | 1,2,4,5, 14-16,18 |
| A | US 5 294 424 A (L.A. HIGHFILL) 15 March 1994 (1994-03-15) column 1, line 11 - line 16 column 3, line 7 - line 53 --- | 1-3, 14-16,18 |
| A | GB 2 203 734 A (OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION) 26 October 1988 (1988-10-26) page 4, line 26 - line 28 page 1, line 3 - line 24 page 3, line 31 -page 4, line 4 --- | 1-3, 14-16,18 |
| P,A | WO 99 24544 A (FERNANDEZ FONSECA) 20 May 1999 (1999-05-20) abstract page 21; claims 1,5 --- | 1-3,5,8, 9,19,20 |
| A | US 4 328 114 A (R. S. JOHNSON) 4 May 1982 (1982-05-04) column 2, line 17 - line 22 column 1, line 61 - line 66 ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 00/00834

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 1466868 | A | 09-03-1977 | DE 2418942 A | 07-11-1974 |
| | | | IT 1011757 B | 10-02-1977 |
| | | | NL 7405235 A | 22-10-1974 |
| US 5733862 | A | 31-03-1998 | US 5486303 A | 23-01-1996 |
| | | | US 5366652 A | 22-11-1994 |
| | | | BR 9610548 A | 06-07-1999 |
| | | | CA 2232071 A | 20-03-1997 |
| | | | CN 1202198 A | 16-12-1998 |
| | | | EP 0876473 A | 11-11-1998 |
| | | | JP 11512473 T | 26-10-1999 |
| | | | WO 9710326 A | 20-03-1997 |
| | | | AT 174622 T | 15-01-1999 |
| | | | CA 2169092 A | 02-03-1995 |
| | | | CN 1132526 A | 02-10-1996 |
| | | | DE 69415327 D | 28-01-1999 |
| | | | DE 69415327 T | 15-07-1999 |
| | | | EP 0715652 A | 12-06-1996 |
| | | | JP 9501970 T | 25-02-1997 |
| | | | WO 9506109 A | 02-03-1995 |
| FR 2183132 | A | 14-12-1973 | US 3821119 A | 28-06-1974 |
| | | | DE 2322123 A | 22-11-1973 |
| | | | GB 1396215 A | 04-06-1975 |
| | | | NL 7306183 A | 06-11-1973 |
| WO 9304154 | A | 04-03-1993 | DE 4127323 A | 25-02-1993 |
| | | | DE 4201877 A | 29-07-1993 |
| | | | AT 122387 T | 15-05-1995 |
| | | | CA 2116104 A | 04-03-1993 |
| | | | DE 59202174 D | 14-06-1995 |
| | | | DK 603207 T | 24-07-1995 |
| | | | WO 9304162 A | 04-03-1993 |
| | | | EP 0603207 A | 29-06-1994 |
| | | | ES 2071513 T | 16-06-1995 |
| | | | JP 6510070 T | 10-11-1994 |
| | | | KR 204549 B | 15-06-1999 |
| | | | US 5516447 A | 14-05-1996 |
| WO 9317089 | A | 02-09-1993 | DE 4205071 A | 26-08-1993 |
| | | | DE 4210363 A | 07-10-1993 |
| | | | EP 0626996 A | 07-12-1994 |
| US 5294424 | A | 15-03-1994 | NONE | |
| GB 2203734 | A | 26-10-1988 | US 4790983 A | 13-12-1988 |
| | | | CA 1307902 A | 29-09-1992 |
| | | | DE 3813480 A | 10-11-1988 |
| | | | FR 2614290 A | 28-10-1988 |
| | | | IL 85853 A | 12-12-1991 |
| WO 9924544 | A | 20-05-1999 | AU 4782897 A | 31-05-1999 |
| | | | EP 0974641 A | 26-01-2000 |
| US 4328114 | A | 04-05-1982 | AR 224911 A | 29-01-1982 |
| | | | AT 3303 T | 15-05-1983 |
| | | | AU 543898 B | 09-05-1985 |
| | | | AU 6381780 A | 07-05-1981 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00834

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4328114 A | | BR 8006918 A | 05-05-1981 |
| | | CA 1163521 A | 13-03-1984 |
| | | DE 3063172 D | 16-06-1983 |
| | | EP 0028498 A | 13-05-1981 |
| | | IN 154319 A | 20-10-1984 |
| | | JP 56074198 A | 19-06-1981 |
| | | PH 15690 A | 11-03-1983 |
| | | US 4436644 A | 13-03-1984 |
| | | ZA 8006616 A | 30-06-1982 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. .de Internationale No

PCT/FR 00/00834

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J20/02 B01J20/04 B01J20/28 C11D3/02 C11D17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|---|
| X | GB 1 466 868 A (UNILEVER LIMITED) 9 mars 1977 (1977-03-09) page 1, ligne 40 - ligne 46; revendication 1 page 2, ligne 3 - ligne 45 --- | 1-5, 8-10, 14-16, 18-22 |
| X | US 5 733 862 A (S.W. CAPECI) 31 mars 1998 (1998-03-31) colonne 3, ligne 13 colonne 3, ligne 22 - ligne 42 colonne 12, ligne 28 - ligne 35; tableaux I, II colonne 5, ligne 5 - ligne 9 --- | 1, 2, 4-7, 9, 10, 12-16, 18-22 |
| | --- | |

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Je Internationale No

PCT/FR 00/00834

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | FR 2 183 132 A (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) 14 décembre 1973 (1973-12-14) page 1, ligne 32 -page 2, ligne 19 --- | 1,2,8,9, 14-16, 18-22 |
| A | WO 93 04154 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 4 mars 1993 (1993-03-04) page 6, ligne 6 - ligne 10; revendications 1,3,6-8,14 page 12; exemple 1 --- | 1.2, 4-15,18 |
| A | WO 93 17089 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 2 septembre 1993 (1993-09-02) page 3, ligne 32 -page 4, ligne 4; revendications 1,5-7 page 6, ligne 5 - ligne 6 --- | 1.2,4,5, 14-16,18 - |
| A | US 5 294 424 A (L.A. HIGHFILL) 15 mars 1994 (1994-03-15) colonne 1, ligne 11 - ligne 16 colonne 3, ligne 7 - ligne 53 --- | 1-3, 14-16,18 |
| A | GB 2 203 734 A (OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION) 26 octobre 1988 (1988-10-26) page 4, ligne 26 - ligne 28 page 1, ligne 3 - ligne 24 page 3, ligne 31 -page 4, ligne 4 --- | 1-3, 14-16,18 |
| P,A | WO 99 24544 A (FERNANDEZ FONSECA) 20 mai 1999 (1999-05-20) abrégé page 21; revendications 1,5 --- | 1-3,5,8, 9,19,20 |
| A | US 4 328 114 A (R. S. JOHNSON) 4 mai 1982 (1982-05-04) colonne 2, ligne 17 - ligne 22 colonne 1, ligne 61 - ligne 66 ----- | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des de internationale No

PCT/FR 00/00834

| Document brevet cite au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| GB 1466868 A | 09-03-1977 | DE 2418942 A | 07-11-1974 |
| | | IT 1011757 B | 10-02-1977 |
| | | NL 7405235 A | 22-10-1974 |
| US 5733862 A | 31-03-1998 | US 5486303 A | 23-01-1996 |
| | | US 5366652 A | 22-11-1994 |
| | | BR 9610548 A | 06-07-1999 |
| | | CA 2232071 A | 20-03-1997 |
| | | CN 1202198 A | 16-12-1998 |
| | | EP 0876473 A | 11-11-1998 |
| | | JP 11512473 T | 26-10-1999 |
| | | WO 9710326 A | 20-03-1997 |
| | | AT 174622 T | 15-01-1999 |
| | | CA 2169092 A | 02-03-1995 |
| | | CN 1132526 A | 02-10-1996 |
| | | DE 69415327 D | 28-01-1999 |
| | | DE 69415327 T | 15-07-1999 |
| | | EP 0715652 A | 12-06-1996 |
| | | JP 9501970 T | 25-02-1997 |
| | | WO 9506109 A | 02-03-1995 |
| FR 2183132 A | 14-12-1973 | US 3821119 A | 28-06-1974 |
| | | DE 2322123 A | 22-11-1973 |
| | | GB 1396215 A | 04-06-1975 |
| | | NL 7306183 A | 06-11-1973 |
| WO 9304154 A | 04-03-1993 | DE 4127323 A | 25-02-1993 |
| | | DE 4201877 A | 29-07-1993 |
| | | AT 122387 T | 15-05-1995 |
| | | CA 2116104 A | 04-03-1993 |
| | | DE 59202174 D | 14-06-1995 |
| | | DK 603207 T | 24-07-1995 |
| | | WO 9304162 A | 04-03-1993 |
| | | EP 0603207 A | 29-06-1994 |
| | | ES 2071513 T | 16-06-1995 |
| | | JP 6510070 T | 10-11-1994 |
| | | KR 204549 B | 15-06-1999 |
| | | US 5516447 A | 14-05-1996 |
| WO 9317089 A | 02-09-1993 | DE 4205071 A | 26-08-1993 |
| | | DE 4210363 A | 07-10-1993 |
| | | EP 0626996 A | 07-12-1994 |
| US 5294424 A | 15-03-1994 | AUCUN | |
| GB 2203734 A | 26-10-1988 | US 4790983 A | 13-12-1988 |
| | | CA 1307902 A | 29-09-1992 |
| | | DE 3813480 A | 10-11-1988 |
| | | FR 2614290 A | 28-10-1988 |
| | | IL 85853 A | 12-12-1991 |
| WO 9924544 A | 20-05-1999 | AU 4782897 A | 31-05-1999 |
| | | EP 0974641 A | 26-01-2000 |
| US 4328114 A | 04-05-1982 | AR 224911 A | 29-01-1982 |
| | | AT 3303 T | 15-05-1983 |
| | | AU 543898 B | 09-05-1985 |
| | | AU 6381780 A | 07-05-1981 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Je internationale No

PCT/FR 00/00834

| Document brevet cite au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 4328114 A | | BR 8006918 A | 05-05-1981 |
| | | CA 1163521 A | 13-03-1984 |
| | | DE 3063172 D | 16-06-1983 |
| | | EP 0028498 A | 13-05-1981 |
| | | IN 154319 A | 20-10-1984 |
| | | JP 56074198 A | 19-06-1981 |
| | | PH 15690 A | 11-03-1983 |
| | | US 4436644 A | 13-03-1984 |
| | | ZA 8006616 A | 30-06-1982 |
| ----- | | | |